

METHOD FOR PRODUCING LOW VALENCE METALLIC OXIDE PARTICLE

Patent number: JP2002362909
Publication date: 2002-12-18
Inventor: TAKEDA MITSUO
Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Classification:
- **international:** C01B13/14; C01G1/02; C01G3/02
- **european:**
Application number: JP20010170136 20010605
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002362909

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for easily and stably producing new low valence metallic oxide particles by which low valence-metal-containing metallic oxide particles having excellent monodispersibility or the like, and also satisfactorily controlled in particle size, size distribution, composition or the like can easily and stably be obtained at a low cost.

SOLUTION: In the method for producing first low valence metallic oxide particles, a mixture containing metallic carboxylate and alcohol is heated, and they are reacted; wherein, the above mixture further contains a pyrrolidone compound. Further, in the method for producing second low valence metallic oxide particles, a mixture containing a metallic alkoxy group-containing compound and a carboxyl group-containing compound is heated, and they are reacted; wherein, the above mixture further contains a pyrrolidone compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-362909

(P2002-362909A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 1 B 13/14

C 0 1 B 13/14

Z 4 G 0 4 2

C 0 1 G 1/02

C 0 1 G 1/02

3/02

3/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-170136 (P2001-170136)

(22) 出願日 平成13年6月5日 (2001. 6. 5)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 武田 光生

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

Fターム (参考) 4G042 DA01 DB01 DB12 DB29 DE07

DE08 DE12

(54) 【発明の名称】 低原子価金属酸化物系粒子の製法

(57) 【要約】

【課題】 単分散性等に優れるとともに粒子径、粒度分布、組成等においても良好に制御された、低原子価の金属を含有する金属酸化物系粒子を、容易に、安定して、かつ、低コストで得ることのできる、新規な低原子価金属酸化物系粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる第1の低原子価金属酸化物系粒子の製造方法は、金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物を加熱して反応させる金属酸化物系粒子の製造方法であって、前記混合物がピロリドン化合物をさらに含有することを特徴とする。また、本発明にかかる第2の低原子価金属酸化物系粒子の製造方法は、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシ基含有化合物とを含む混合物を加熱して反応させる金属酸化物系粒子の製造方法であって、前記混合物がピロリドン化合物をさらに含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物を加熱して反応させる金属酸化物系粒子の製造方法であって、

前記混合物がピロリドン化合物をさらに含有する、ことを特徴とする、低原子価金属酸化物系粒子の製造方法。

【請求項2】金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを含む混合物を加熱して反応させる金属酸化物系粒子の製造方法であって、

前記混合物がピロリドン化合物をさらに含有する、ことを特徴とする、低原子価金属酸化物系粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低原子価金属酸化物系粒子の製造方法に関する。より詳しくは、原料である金属カルボン酸塩や金属アルコキシ基含有化合物を還元して、単分散性等に優れた低原子価金属酸化物系粒子を高選択的かつ容易に得ることのできる新規な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属酸化物系粒子は、ゴム用加硫促進剤、各種塗料、印刷インキ、絵の具、ガラス、触媒、医薬品、顔料、フェライト等の原料等に用いられており、粒子径が0.1 μm 以下で、高い分散性を有する粒子が要求されている。

【0003】従来より、金属酸化物系粒子を得るための方法としては、金属塩を水溶液中で中和加水分解して得られた水酸化物や炭酸塩を乾燥後に焼成する方法や金属アルコキシドをアルコール中で加水分解する方法などに代表されるいわゆる湿式法、および、金属蒸気を酸素雰囲気下で高温処理する方法や金属塩の熱分解を利用する方法などに代表されるいわゆる乾式法が知られている。しかし、上記従来の湿式法では、粒子径の小さい微粒子、特にナノサイズレベルの超微粒子を得ることは困難であり、また、上記従来の乾式法では粒度分布のシャープな酸化物微粒子や、複合酸化物および固溶体酸化物を得ることは困難であった。よって、このような問題を解決するために、例えば、アルコール存在下で金属酢酸塩を加熱する（金属酢酸塩とアルコールとを含む混合物を加熱する）方法（特開2000-185916号公報）などの、金属酸化物系粒子の製造方法が開示されている。

【0004】ところで、近年においては、半導体機能、電子伝導機能および磁気機能などの電子物性の面で、現在工業的に製造されている安定価数の金属原子を含む金属酸化物系粒子よりも優れている、低原子価金属原子を含有した金属酸化物系粒子いわゆる低原子価金属酸化物系粒子が注目されている。この低原子価金属酸化物系粒子は、粒子径が微細な領域においては低原子価に起因する物性と量子効果などとが相乗効果的に働き、さらに新

たに光電子物性をも示し得ることが期待されている。また、例えば Cu_2O などでも明らかのように、低原子価金属酸化物は含有酸素が少ないため、膜質の良好な金属薄膜形成原料およびその副原料として有用である。

【0005】これまで、上記低原子価金属酸化物系粒子の製造方法としては、一般に下記①および②の方法が知られている。

①低原子価の金属原子を含有する金属化合物を出発原料として、上記従来の金属酸化物系粒子の製造方法に応用する方法。

②安定な原子価の金属原子を含有する金属酸化物系粒子や、その前駆体である金属水酸化物系粒子を還元処理する方法。

【0006】しかしながら、①の方法では、原料となる低原子価金属化合物は一般に耐酸化性に乏しい上、工業的にも入手し難く、高価であるという問題があり、②の方法では、還元処理するためには高温処理できる環境を要するためプロセス的に高価となるだけでなく、還元処理時に粒子の2次凝集が進行しやすく結果的に微細な粒子を得ることが困難であるという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明が解決しようとする課題は、低原子価の金属を含有する金属酸化物系粒子を、単分散性等に優れ、粒子径、粒度分布および組成等においても良好に制御された状態で、容易に、安定して且つ低コストで得ることのできる、新規な低原子価金属酸化物系粒子の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、上記従来の金属酸化物系粒子の製造方法の反応系に、さらにピロリドン化合物を共存させるようにすれば、金属化合物から金属酸化物系粒子への転換反応のみならず、同時に含有金属原子の高選択的かつ容易な還元反応をも生起することを見出した。加えて、本発明者は、上記従来の金属酸化物系粒子の製造方法以外にも、それと同様の効果が期待できる、金属アルコキシドとカルボキシル基含有化合物とを含む混合物を加熱するという方法を考え出し、そこで、この反応系においてもピロリドン化合物を共存させるようにすれば、上述のような転換反応および還元反応が生起することを見出した。

【0009】このような反応によって得られた金属酸化物系粒子は、含有金属原子が低い価数となるよう還元されたいわゆる低原子価金属酸化物系粒子となっており、単分散性などにも優れることを確認して、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明にかかる第1の低原子価金属酸化物系粒子の製造方法は、金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物を加熱して反応させる金属酸化

物系粒子の製造方法であって、前記混合物がピロリドン化合物をさらに含有することを特徴とする。

【0011】本発明にかかる第2の低原子価金属酸化物系粒子の製造方法は、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とを含む混合物を加熱して反応させる金属酸化物系粒子の製造方法であって、前記混合物がピロリドン化合物をさらに含有することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明にかかる第1の製造方法は、金属カルボン酸塩とアルコールとを含む混合物を加熱して反応させる方法であり、また、第2の製造方法は、金属アルコキシ基含有化合物（金属アルコキシド）とカルボキシル基含有化合物とを含む混合物を加熱して反応させる方法である。そして、上記のいずれの方法においても、混合物がピロリドン化合物をさらに含有することを特徴としている。

【0013】まず、第1および第2の製造方法に用いる混合物に含まれる各成分を以下に説明する。

【0014】第1の製造方法で用いられる金属カルボン酸塩としては、特に限定はないが、後述のカルボキシル基含有化合物の金属塩を挙げることができる。これらのうちでも、金属飽和カルボン酸塩が好ましく、金属酢酸塩が最も好ましい。金属カルボン酸塩に含まれる金属（M）についても特に限定はないが、Mが、たとえば、4A、5A、6A、7A、8、ランタノイド、1B、2B、3B、4B、5B、6Bの各族に含まれる多原子価金属原子であると好ましく、これらのうちでも、Ti、V、Nb、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Gd、Dy、Tm、Yb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Tl、Pb、Bi、Po等の低原子価金属原子が有用であるものが好ましく、8族金属；Ti、V、Mn、Sn、Sb；Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Gd、Dy、Tm、Yb、Hf等のランタノイド；Mo、W、Cu等がさらに好ましく、低原子価金属酸化物系粒子の製造に好適である。

【0015】第1の製造方法で用いられるアルコールとしては、特に限定はないが、たとえば、脂肪族1価アルコール（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブチルアルコール、ステアarylアルコール等）、脂肪族不飽和1価アルコール（アリルアルコール、クロチルアルコール、プロバギルアルコール等）、脂環式1価アルコール（シクロペンタノール、シクロヘキサノール等）、芳香族1価アルコール（ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、メチルフェニルカルビノール等）、フェノール類（エチルフェノール、オクチルフェノール、カテコール、キシレノール、グアヤコール、p-クミルフェノール、クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、ドデシルフェノール、ナフトール、ノニルフェノール、フェノール、ベンジルフェノール、p-メトキシエチルフェノール等）、複素環式1価アルコール（フルフリルアルコール等）等の1価アルコール類；アルキレングリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，8-オクタンジオール、1，10-デカンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等）、芳香環を有する脂肪族グリコール類（ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、フタリルアルコール等）、脂環式グリコール類（シクロペンタン-1，2-ジオール、シクロヘキサン-1，2-ジオール、シクロヘキサン-1，4-ジオール等）、ポリオキシアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）等のグリコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート等の上記グリコール類のモノエーテルおよびモノエステル等の誘導体；ヒドロキノン、レゾルシン、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等の芳香族ジオールおよびこれらのモノエーテルおよびモノエステル；グリセリン等の3価アルコールおよびこれらのモノエーテル、モノエステル、ジエーテルおよびジエステル等を挙げることができる。

【0016】第1の製造方法で用いられるアルコールの配合量については、特に限定はないが、上記金属カルボン酸塩の金属酸化物換算重量に対して1〜50倍量とすることが好ましく、2〜20倍量とすることがより好ましい。

【0017】第2の製造方法で用いられる金属アルコキシ基含有化合物としては、特に限定はないが、たとえば、下記一般式（1）で示される化合物、または該化合物が（部分）加水分解・縮合してなる縮合物を挙げることができる。

【0018】
$$M(OR^a)_{n-a}R^b \quad (1)$$

（但し、Mは、金属原子； R^a は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基から選ばれた少なくとも1種； R^b は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基、および、 OR^a 基以外の官能基を含む有機基から選ばれた少なくとも1種；nは

金属原子Mの価数；mは0～n-1の範囲の整数である。）

一般式(1)中、R^aとしては、水素原子および／またはアルコキシアルキル基の如く置換されていてもよいアルキル基が好ましい。また、R^bとしては、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラールキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基、および、β-ジケトン化合物等のOR^a基以外の官能基を含む有機基から選ばれた少なくとも1種であるものが好ましい。

【0019】一般式(1)中、Mとしては、上記金属カルボン酸塩に含まれる金属を挙げることができ、好ましいものについても同様である。

【0020】一般式(1)中、m=1、または3である金属アルコキシ基含有化合物としては、たとえば、各種の有機ケイ素化合物(m=1、2または3)、チタネート系カップリング剤(m=1、2または3)、アルミネート系カップリング剤(m=1または2)等が例示される。

【0021】有機ケイ素化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニル系シランカップリング剤；N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N'-ビス〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕エチレンジアミン等のアミノ系シランカップリング剤；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ系シランカップリング剤；3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロル系シランカップリング剤；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロキシ系シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤；N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等のケチミン系シランカップリング剤；N-〔2-(ビニルベンジルアミノ)エチル〕-3-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等のカチオン系シランカップリング剤；メチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン等のアルキル系シランカップリング剤；γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

【0022】チタネート系カップリング剤としては、たとえば、イソプロピルトリオクタロイルチタネート、イソプロピルトリオクタロイルチタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、および、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート等を挙げることができる。

【0023】アルミネート系カップリング剤としては、たとえば、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムアルキルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノメタクリレート、イソプロポキシアルミニウムアルキルアセトアセテートモノ(ジオクチルホスフェート)、および、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレート等を挙げることができる。

【0024】金属アルコキシ基含有化合物は、上記で説明したもの以外であってもよく、たとえば、ヘテロ金属アルコキシ基含有化合物(ヘテロ金属オキソアルコキシ基含有化合物も含む)であってもよい。なお、ヘテロ金属アルコキシ基含有化合物とは、2個以上の異なる金属原子を有し、アルコキシ基や酸素原子を介したり、金属-金属結合等によって結ばれた金属アルコキシ基含有化合物のことである。ヘテロ金属アルコキシ基含有化合物を用いた場合は、複合酸化物からなる低原子価金属酸化物系粒子を得ることができる。

【0025】第2の製造方法で用いられるカルボキシル基含有化合物は、分子内にカルボキシル基を少なくとも1つ有する化合物であり、たとえば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸(飽和モノカルボン酸)、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸(不飽和モノカルボン酸)、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、β, β-ジメチルグルタル酸等の飽和多価カルボン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和多価カルボン酸等の鎖式カルボン酸類、シクロヘキサンカルボン酸等の環式飽和カルボン酸類、安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸等の不飽和多価カルボン酸等の芳香族カルボン酸類、無水酢酸、無水マレイン酸、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物、トリフルオロ酢酸、o-クロロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、アントラニル酸、p-アミノ安息香酸、アニス酸(p-メトキシ安息香酸)、トルイル酸、乳

酸、サリチル酸（ α -ヒドロキシ安息香酸）等の分子内にカルボキシル基以外のヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、アルコキシ基、スルホン酸基、シアノ基、ハロゲン原子等の官能基または原子団を有する化合物、アクリル酸ホモポリマー、アクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体等、重合体原料として上記不飽和カルボン酸を少なくとも1つ有する重合体を挙げることができる。これらのカルボキシル基含有化合物のうち、分散性の優れた粒子を得るためには、飽和カルボン酸が好ましく、酢酸が最も好ましい。また、カルボキシル基含有化合物が液体の場合は、後述の反応溶媒としても用いることもできる。

【0026】第2の製造方法で用いられるカルボキシル基含有化合物に関し、金属アルコキシドとカルボキシル基含有化合物との配合比率（カルボキシル基含有化合物／金属アルコキシド）については、特に限定はないが、金属アルコキシドに含有されている金属原子Mの価数 n を用いて、好ましくは下限が0.8 n 超、さらに好ましくは2 n 超であり、また、好ましくは上限が10 n 未満である。

【0027】第1および2の製造方法で用いられるピロリドン化合物は、上記金属カルボン酸塩や金属アルコキシ基含有化合物に含まれる金属イオンをより低価数の金属イオンに選択的に還元する還元剤として作用し、その選択性は非常に高い。

【0028】ピロリドン化合物としては、特に限定されるわけではないが、例えば、2-ピロリドンや、N位の水素を各種有機鎖で置換してなる、1-メチル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-イソプロピル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、1-ステアリル-2-ピロリドン、1-[(N-ジエチルアミノ)プロピル]-2-ピロリドン、1-[(N-ジエチルアミノ)メチル]-2-ピロリドン、1-(2-メトキシエチル)-2-ピロリドン、1-(2-フェニルエチル)-2-ピロリドン、1-アセチル-2-ピロリドン、N-ビニルピロリドンなどを好ましく挙げることができ、置換する有機鎖としては、特に限定はされないが、置換基があってもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラールキル基、アリール基などが好ましい。上記ピロリドン化合物は1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0029】ピロリドン化合物の配合量は、原料として用いる金属カルボン酸塩または金属アルコキシ基含有化合物中の金属原子の価数と、製造したい低原子価金属酸化物系粒子の金属原子の価数により異なるが、通常、ピロリドン化合物を金属カルボン酸塩または金属アルコキシ基含有化合物中の金属に対してモル比で0.1~1.0倍含有すると好ましい。

【0030】本発明の第1および第2の製造方法で用い

られる混合物は、反応溶媒等をさらに含むものでもよい。

【0031】反応溶媒の使用量については、特に限定はないが、第1の製造方法では、金属カルボン酸塩とアルコールと反応溶媒との合計量に対して、金属カルボン酸塩の濃度が1~50重量%となるように、反応溶媒の使用量が設定されると好ましい。また、第2の製造方法では、金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物と反応溶媒との合計量に対して、金属アルコキシ基含有化合物の濃度が1~50重量%となるように、反応溶媒の使用量が設定されると好ましい。これによって、分散性の高い粒子を経済的に得ることができる。

【0032】反応溶媒としては、水以外の溶媒、すなわち、非水溶媒が好ましい。非水溶媒としては、例えば、炭化水素；ハロゲン化炭化水素；アルコール（フェノール類や、多価アルコールおよびその誘導体で水酸基を有する化合物なども含む）；エーテルおよびアセタール；ケトンおよびアルデヒド；エステル；多価アルコール類のすべての水酸基の活性水素がアルキル基やアセトキシ基で置換された誘導体化合物；カルボン酸およびその無水物や、シリコン油、鉱物油等を挙げることができる。

【0033】上記炭化水素としては、たとえば、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、オクタン、ガソリン、キシレン類、ジエチルベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセン、シクロペンタン、ジメチルナフタレン、シメン類、ショウ脳油、スチレン、石油エーテル、石油ベンジン、ソルベントナフサ、デカリン、デカン、テトラリン、テレピン油、灯油、ドデカン、ドデシルベンゼン、トルエン、ナフタレン、ノナン、バインオイル、ピネン、ビフェニル、ブタン、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、ペンタン、メシチレン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロペンタン、p-メンタン、リグロイン、流動パラフィン等を挙げることができる。

【0034】上記ハロゲン化炭化水素としては、たとえば、アリルクロリド、2-エチルヘキシルクロリド、塩化アミル、塩化イソプロピル、塩化エチル、塩化ナフタレン類、塩化ブチル、塩化ヘキシル、塩化メチル、塩化メチレン、 α -クロロトルエン、p-クロロトルエン、クロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、2,3-ジクロロトルエン、2,4-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロトルエン、2,6-ジクロロトルエン、3,4-ジクロロトルエン、3,5-ジクロロトルエン、ジクロロブタン類、ジクロロプロパン、m-ジクロロベンゼン、 α -ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、ジブromoエタン、ジブromoブタン、ジブromoプロパン、ジブromoベンゼン、ジブromoペンタン、臭化アリル、臭

化イソプロピル、臭化エチル、臭化オクチル、臭化ブチル、臭化プロピル、臭化メチル、臭化ラウリル、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、テトラブromoエタン、テトラメチレンクロロプロミド、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ブromoクロロエタン、1-ブromo-3-クロロアロパン、ブromoナフタレン、ヘキサクロロエタン、ペンタメチレンクロロプロミド等を挙げることができる。

【0035】上記アルコール（フェノールや、多価アルコールおよびその誘導体で水酸基を有する化合物を含む）としては、第1の製造方法で用いられるアルコールとして列挙したものと同様のものを好ましく挙げることができる。

【0036】上記エーテルおよびアセタールとしては、たとえば、アニソール、エチルイソアミルエーテル、エチル-n-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、エピクロロヒドリン、エポキシブタン、クラウンエーテル類、クレジルメチルエーテル、酸化プロピレン、ジイソアミルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルアセタート、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジグリシジルエーテル、1, 8-シネオール、ジフェニルエーテル、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジベンジルエーテル、ジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、テトラヒドロピラン、トリオキサン、ビス（2-クロロエチル）エーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルメチルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、フラン、フルフラール、メチラール、メチル-n-ブチルエーテル、メチルフラン、モノクロロジエチルエーテル等を挙げることができる。

【0037】上記ケトンおよびアルデヒドとしては、たとえば、アクロレイン、アセチルアセトン、アセトアルデヒド、アセトフェノン、アセトン、イソホロン、エチル-n-ブチルケトン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、ジ-n-プロピルケトン、ホロン、メシチルオキシド、メチル-n-アミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-n-ヘプチルケトン等を挙げることができる。

【0038】上記エステルとしては、たとえば、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アビエチン酸メチル、安息香酸イソアミル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸プロピル、安息香酸ベン

ジル、安息香酸メチル、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸エチル、ギ酸イソアミル、ギ酸イソブチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、ギ酸プロピル、ギ酸ヘキシル、ギ酸ベンジル、ギ酸メチル、クエン酸トリブチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸メチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸n-ブチル、酢酸s-ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、酢酸メチル、酢酸メチルシクロヘキシル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸ベンジル、サリチル酸メチル、シュウ酸ジアミル、シュウ酸ジエミル、シュウ酸ジブチル、酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸ジメチル、乳酸アミル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸メチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジメチル、 γ -ブチロラクトン、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、プロピオン酸メチル、ホウ酸エステル類、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジイソプロピル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、酪酸イソアミル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸メチル、リン酸エステル類等を挙げることができる。

【0039】多価アルコール類のすべての水酸基の活性水素がアルキル基やアセトキシ基で置換された誘導体化合物としては、たとえば、エチレンカーボナート、エチレングリコールジアセタート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸ジエステル、両末端に水酸基を有しないポリ（オキシエチレン）誘導体、両末端に水酸基を有しないポリ（オキシプロピレン）誘導体等を挙げることができる。

【0040】以下、本発明の第1の製造方法について、詳しく説明する。

【0041】本発明の第1の製造方法は、上記で説明した金属カルボン酸塩とアルコールとピロリドン化合物とを含む混合物を加熱して反応させる方法であり、この混

合物は、非水溶媒等の反応溶媒（但し、アルコールは除く）をさらに含むものであってもよい。その加熱温度は、通常50℃以上であり、結晶性の高い粒子を得るためには、100℃以上が好ましく、さらに分散性に優れた粒子を得るためには、100～300℃の範囲であるのが好ましい。

【0042】第1の製造方法の具体的な操作手順については、特に限定はなく、たとえば、

1) 金属カルボン酸塩とアルコールとピロリドン化合物とを含む混合物を用意し、昇温して加熱する方法、2) 加熱されたアルコールに金属カルボン酸塩とピロリドン化合物とを混合する方法、3) 加熱されたアルコールとピロリドン化合物に金属カルボン酸塩を混合する方法、4) 反応溶媒と金属カルボン酸塩とを加熱しておき、これにアルコールとピロリドン化合物とを混合する方法、5) 反応溶媒と金属カルボン酸塩とピロリドン化合物とを加熱しておき、これにアルコールを混合する方法、6) 混合物を構成するそれぞれの成分を加熱された状態で混合する方法等を挙げることができる。

【0043】第1の製造方法では、前記混合物に含まれる水分が少ない方が、得られる低原子価金属酸化物系粒子の分散性が高まるために好ましい。具体的には、前記混合物が前記金属カルボン酸塩中の金属原子に対してモル比で4未満のわずかな水分しか含有しないことが好ましく、水分がモル比で1未満であるとさらに好ましく、0.5未満であると特に好ましい。

【0044】上記加熱反応は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれの圧力下で行ってもよく、反応溶媒等の沸点が反応温度よりも低い場合は、耐圧反応装置を用いて行えばよい。通常、反応温度、反応時の気相圧は、溶媒の臨界点以下で行うが、超臨界条件で行うこともできる。

【0045】次に、本発明の第2の製造方法について、詳しく説明する。

【0046】本発明の第2の製造方法は、上記で説明した金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とピロリドン化合物とを含む混合物を加熱して反応させる方法であり、この混合物は、反応溶媒等をさらに含むものであってもよい。その加熱温度は、通常50℃以上であり、結晶性の高い粒子を得るためには、100℃以上が好ましく、さらに分散性に優れた粒子を得るためには、100～300℃の範囲であるのが好ましい。

【0047】第2の製造方法の具体的な操作手順については、特に限定はなく、たとえば、

1) 金属アルコキシ基含有化合物とカルボキシル基含有化合物とピロリドン化合物とを含む混合物を用意し、昇温して加熱する方法、2) 加熱されたカルボキシル基含有化合物に金属アルコキシ基含有化合物とピロリドン化合物とを混合する方法、3) 加熱されたカルボキシル基含有化合物とピロリドン化合物に金属アルコキシ基含有化合物を混合する方法、4) 反応溶媒と金属アルコキシ

基含有化合物とを加熱しておき、これにカルボキシル基含有化合物とピロリドン化合物とを混合する方法、5) 反応溶媒と金属アルコキシ基含有化合物とピロリドン化合物とを加熱しておき、これにカルボキシル基含有化合物を混合する方法、6) 混合物を構成するそれぞれの成分を加熱された状態で混合する方法等を挙げることができる。

【0048】第2の製造方法では、第1の製造方法と同様に、前記混合物に含まれる水分が少ない方が、得られる低原子価金属酸化物系粒子の分散性が高まるために好ましい。具体的には、前記混合物が前記金属アルコキシ基含有化合物中の金属原子に対してモル比で1未満のわずかな水分しか含有しないことが好ましく、水分がモル比で0.2未満であるとさらに好ましく、0.1未満であると特に好ましい。

【0049】第2の製造方法の加熱反応は、第1の製造方法と同様に、常圧下、加圧下、減圧下のいずれの圧力下で行ってもよく、反応溶媒等の沸点が反応温度よりも低い場合は、耐圧反応装置を用いて行えばよい。通常、反応温度、反応時の気相圧は、溶媒の臨界点以下で行うが、超臨界状態で行うこともできる。

【0050】このようにして、上記本発明にかかる第1および第2の製造方法により得られる低原子価金属酸化物系粒子について、以下、詳しく説明する。

【0051】低原子価金属酸化物系粒子は、単一酸化物、固溶体酸化物、複合酸化物のいずれの酸化物の粒子であってもよい。低原子価金属酸化物系粒子は、X線回折法または電子線回折法により、金属酸化物に基づく結晶性を示すものが好ましい。通常、1次粒子径が5 nm以上の場合はX線回折法により、また、1次粒子径が5 nm以下の場合は電子線回折法により、結晶性か否かの確認並びに結晶性の場合には結晶構造や組成の同定を行うことができる。

【0052】また、低原子価金属酸化物系粒子は、その1次粒子径が1～100 nmであることが好ましい。1次粒子径は、例えば、以下①～③のいずれかの方法により確認することができる。

【0053】①X線回折法におけるウィルソン解析法あるいは電子線回折法を用いて求めた、結晶子の大きさDw。

【0054】②透過型電子顕微鏡（TEM）、好ましくは高分解能TEM、例えば電界放射型のTEMで粒子の投影像を観察し、その結晶格子像、大きさの観測から求められる1次粒子径De。Deは、粒子投影像により50個の粒子の粒子径を測定し、その算術平均より数平均粒子径として算出する。Deの測定では、反応物または微粒子分散体を、アルコールによって微粒子濃度0.1 wt %に希釈したものを試料として用いることが好ましい。

【0055】③下記数式で算出される比表面積径Ds。

【0056】 $Ds = 6 / (\rho \times s)$

(但し、 ρ ：低原子価金属酸化物系粒子の真比重、 s ：B. E. T. 法で測定される低原子価金属酸化物系粒子の比表面積 (m^2/g))

上記DwおよびDeは、共に、より好ましくは $1\text{ nm} \leq Dw$ (または De) $\leq 50\text{ nm}$ であり、電子物性に優れるためには $1\text{ nm} \leq Dw$ (または De) $\leq 30\text{ nm}$ であると好ましく、また、量子サイズ効果を機能的に発現させる場合は、 $1\text{ nm} \leq Dw$ (または De) $\leq 5\text{ nm}$ であると好ましい。DwおよびDeが小さすぎると紫外線遮蔽性や導電性等が低下する。他方、大きすぎると可視光に対する透明性が低下する。

【0057】上記Dsは、より好ましくは $1\text{ nm} \leq Ds \leq 50\text{ nm}$ であり、電子物性に優れるためには $1\text{ nm} \leq Ds \leq 30\text{ nm}$ であると好ましく、また、量子サイズ効果を機能的に発現させる場合は、 $1\text{ nm} \leq Ds \leq 5\text{ nm}$ であると好ましい。Dsが小さすぎると紫外線遮蔽性や導電性等が低下する。他方、大きすぎると可視光に対する透明性が低下する。

【0058】さらに、低原子価金属酸化物系粒子が、光、電子物性機能や磁気機能等に優れた微粒子材料とするため、また、透明感が高く該粒子を含む組成物の色相に実質的に影響を与えないためには、単分散性に優れたものとするのが好ましい。すなわち、①1次粒子径の粒度分布が揃っていることや、②2次凝集度が低いこと等が重要となり、具体的には、①については、1次粒子径はその変動係数が30%以下であることが好ましく、10%以下であることが特に好ましい。また、②については、2次凝集度は10以下であることが好ましく、より好ましくは5以下、さらに好ましくは2以下、特に好ましくは1である。なお、2次凝集とは1次粒子が会合した粒子(2次粒子)であり、2次凝集度とは2次粒子中を構成する1次粒子の個数である。また、2次凝集性の別の評価方法として、分散粒子径(平均分散粒子径)を測定する方法もあるが、その平均分散粒子径は200 nm以下となることが好ましく、より好ましくは70 nm以下であり、さらに好ましくは30 nm以下である。平均分散粒子径は、光散乱法を用いた装置により測定するが、特に好ましい測定装置としては、動的光散乱式粒径分布測定装置LB-500(堀場製作所社製)が挙げられる。

【0059】低原子価金属酸化物系粒子の粒子形状は特に限定されない。形状の具体例としては、球状、楕円球状、立方体状、直方体状、多面体状、ピラミッド状、針状、柱状、棒状、筒状、りん片状、(六角)板状等の薄片状や、過飽和度の高い条件下で結晶の稜や角が優先的に伸びて生成した樹枝状、骸晶状などが例示される。

【0060】低原子価金属酸化物系粒子が、アルコキシ基やカルボキシル基が結合してなるものであると、分散性に優れるため、好ましい。

【0061】低原子価金属酸化物系粒子は、絶縁体材料、半導体材料、イオン伝導体材料、熱伝導体材料、導電体(電子伝導体)材料、光吸収体材料、発光体材料、蛍光体材料、(光)磁気記録材料、非線形光学材料、強誘電体材料等の各種機能性の超微粒子として、使用することができる。特に、電子伝導性酸化物系粒子等の導電体(電子伝導体)材料として、有効である。電子伝導性酸化物系粒子としては、Ti、V、Mn、Sn、Sb、Cu、Ag等の金属原子や8族原子等の低原子価原子の酸化物系粒子を挙げることができる。Cu₂O等の低原子価金属酸化物系粒子は、インキまたは塗料化して塗工し還元雰囲気下で加熱することによって金属被膜を形成することができる他、Cu等の金属被膜とポリイミド等のプラスチックフィルムとの接着性改良剤として、また、金属ペーストによる金属被膜形成時の添加剤としても有用である。

【0062】

【実施例】以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下では、便宜上、「重量部」を単に「部」と記すことがある。

【0063】—実施例1—

攪拌機、添加口、温度計、留出ガス出口、窒素ガス導入口を備えた、外部より加熱し得る耐圧ハステロイ製反応器(耐圧:5 MPa/cm²)内を窒素置換した後、金属カルボン酸塩としての酢酸銅(II)18部、アルコールとしてのエチレンレングリコールモノエチルエーテル135部、N-メチルピロリドン20部を仕込み、得られた混合物(1)を攪拌しながら200℃に昇温した。反応器の内温が200℃になってから、その温度を4時間維持し、その後、冷却して微粒子を含む反応液を得た。

【0064】得られた反応液中の微粒子を遠心分離機で分離し、真空乾燥した後、得られた粉末を解析した結果、XRD解析よりDwが31 nmの銅(I)酸化物系粒子、すなわち、Cu₂O微粒子であることが確認された。

【0065】

【発明の効果】本発明の低原子価金属酸化物系粒子の製造方法は、低原子価の金属を含有する金属酸化物系粒子を、単分散性等に優れ、粒子径、粒度分布および組成等においても良好に制御された状態で、容易に、安定して且つ低コストで得ることのできる、新規な低原子価金属酸化物系粒子の製造方法を提供することができる。